

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА

А.А. Мусихина, И.А. Утепова, О.Н. Чупахин

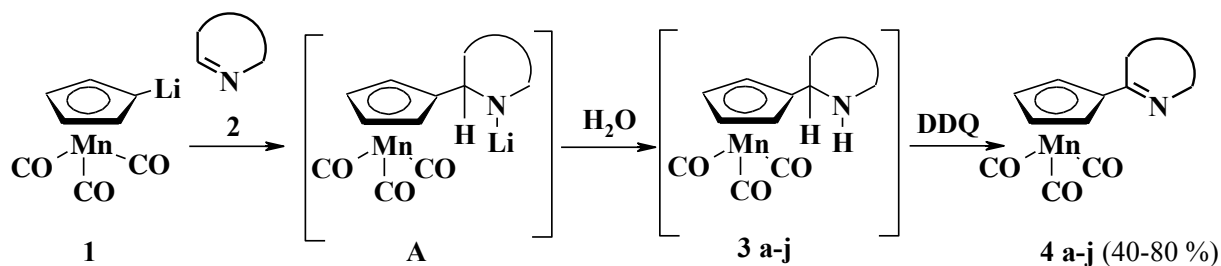
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Ранее было установлено, что синтетическая стратегия - S_N^H может быть успешно применена для синтеза молекулярных ансамблей ферроцена с азинами. Цимантрен - структурный аналог ферроцена, что обуславливает подобие их свойств. Однако, данных о получении азинильных производных цимантрена до настоящего времени в литературе нет. Известно только несколько примеров синтеза гетарилцимантронов: первый - получение α - и γ -пиридилцимантронов через пирилиевые соли, второй - получение 8-хинолинилцимантрена через реакцию кросс-сочетания Негиши.

В качестве основного синтетического подхода для C-C сочетания цимантрена с гетероциклическими производными нами была применена методология нуклеофильного замещения водорода в π -дефицитных гетероаренах – азинах с использованием в качестве нуклеофильного реагента литийцимантрена. Было обнаружено, что производное **1** легко вступает в реакцию с азинами **2a-j** с образованием соответствующих азинилцимантронов (Схема 1). Ранее было доказано, что такие превращения проходят в 2 стадии. Согласно общим существующим представлениям о механизме S_N^H -реакций на первой стадии процесса происходит присоединение литийцимантрена к азину с образованием σ^H -аддуктов **A**, которые гидролизуются до дигидросоединений **3**. На второй стадии происходит ароматизация дигидроазинов **3** под действием кислорода воздуха или мягкого окислительного реагента 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона (DDQ). Нужно отметить, что использование DDQ вместо кислорода воздуха позволяет увеличить выход продуктов в среднем на 20%.

Схема 1



Строение полученных геарилцимантронов было подтверждено при помощи ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, данных элементного анализа.

Для изучения молекулярного и кристаллического строения данных соединений нами был использован метод рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Данные РСА подтверждают предложенную структуру для производных **4**.

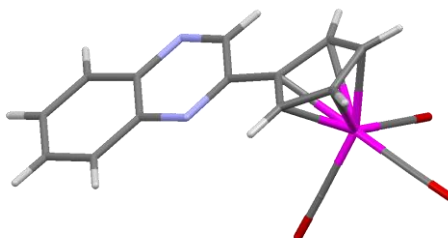


Рис. 1. Молекулярная структура хиноксалинилцимантрена

Было обнаружено, что σ^H -аддукты моно- и диазинов с литийцимантроном неустойчивы. Под действием окислителей они легко превращаются в продукты S_N^H реакции. Однако, использование в качестве электрофильного реагента дифенилтриазина позволило нам выделить и охарактеризовать устойчивый σ^H -аддукт. Строение **3j** было установлено при помощи РСА его этилированного производного, т.к. кристалл самого аддукта вырастить не удалось (рис. 2).

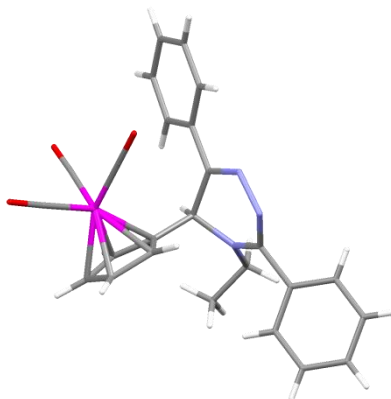


Рис. 2. Молекулярная структура (R,S)-[(4-этил-3,6-дифенил-5(H)-1,2,4-триазин-5-ил)]цимантен

В результате проведенной работы на основе S_N^H реакций был разработан эффективный имеющий общий характер некаталитический способ синтеза монозамещенных азинилцимантренов. Установлено строение полученных соединений.